



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑯ Veröffentlichungsnummer: **0 045 994**
B1

⑯

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

⑯ Veröffentlichungstag der Patentschrift:
23.10.85

⑯ Int. Cl.: **C 08 G 18/80, C 08 G 18/79,**
C 09 D 3/72, C 08 G 18/75

⑯ Anmeldenummer: **81200890.2**

⑯ Anmeldetag: **10.08.81**

⑯ Verfahren zur Herstellung von blockierungsmittelfreien Polyurethan-Pulverlacken mit hoher Lagerstabilität, die oberhalb 120 Grad C härtbar sind sowie die danach hergestellten Polyurethan-Pulverlacke.

⑯ Priorität: **13.08.80 DE 3030588**

⑯ Patentinhaber: **CHEMISCHE WERKE HÜLS AG,**
Postfach 1320, D-4370 Marl 1 (DE)

⑯ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
17.02.82 Patentblatt 82/7

⑯ Erfinder: **Disteldorf, Josef, Dr., Am Sengenhoff 2a,**
D-4690 Herne 1 (DE)
Erfinder: Gras, Rainer, Dr., An der Ziegelei 91,
D-4690 Herne 2 (DE)
Erfinder: Schnurbusch, Horst, Dr., Overwegstrasse 36,
D-4690 Herne 1 (DE)

⑯ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
23.10.85 Patentblatt 85/43

⑯ Vertreter: **Stell, Hanna, Dipl.-Chem., RSP PATENTE -**
PB 15 Postfach 1320, D-4370 Marl 1 (DE)

⑯ Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

⑯ Entgegenhaltungen:
FR - A - 2 221 481
FR - A - 2 268 840

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

EP 0 045 994 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingegangen, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von blockierungsmittelfreien Polyurethan-Pulverlacken mit ausgezeichneter Lagerstabilität, die oberhalb 120°C zu harten, elastischen, schlagzähnen und wetterstabilen Lackfilmen aushärten, sowie die danach hergestellten Polyurethan-Pulverlacke.

5 Bereits in der DE-OS 2 420 475 werden Polyurethan-Pulverlacke beschrieben, die durch Reaktion Uretdiongruppen aufweisender Polyisocyanate mit Polyolen hergestellt werden. Allerdings beschränken sich die Beispiele ausschließlich auf Uretdion-Toluyendiisocyanat und Uretdion-Hexamethylendiisocyanat. Außerdem ist es hier notwendig, durch monofunktionelle Reaktionspartner den höherfunktionellen Anteil der Vernetzer zu kompensieren, d. h. daß die Uretdion/Isocyanurat-Gemische zunächst linearisiert werden müssen.

10 Gemäß DE-OS 2 502 934 ist es bekannt, Polyurethan-Pulverlacke herzustellen, indem latente, gleichzeitig Uretdiongruppen und mit Blockierungsmittel blockierte Isocyanatgruppen enthaltende Polyisocyanate mit Polyolen gehärtet werden. Aufgrund der verwendeten Blockierungsmittel treten während der Härtung nach wie vor mehr oder minder große Umweltbelästigungen auf. Außerdem spielt in diesem Fall die Funktionalität der Vernetzerkomponente keine Rolle bei der Lackaufbereitung.

15 Mit den zum Stand der Technik zählenden Dimerisierungskatalysatoren (tert. Phosphine) war es bis jetzt nicht möglich, ein isocyanatfreies Uretdion des Isophorondiisocyanat (IPDI) herzustellen.

Ein nach DE-OS 1 670 720 bzw. DE-OS 1 934 763 hergestelltes Uretdion-Isophorondiisocyanat enthält je nach Reaktionsbedingungen noch ca. 20–40 Gew.-% des trimeren IPDI (Isocyanurat-Isophorondiisocyanat).

20 Es ist daher nicht überraschend, daß bisher keine blockierungsmittelfreien Polyurethan-Pulverlacke bekannt sind, die aus linearen Uretdiongruppen aufweisenden Isophorondiisocyanat-Polyadditionsprodukten mit endständigen unblockierten NCO-Gruppen und Polyolen aufgebaut sind, da die Voraussetzung für die Herstellung der genannten Uretdiongruppen aufweisenden Polyadditionsverbindungen darin besteht, daß das zur Kettenverlängerung mit Diolen eingesetzte Uretdion-Diisocyanat eine NCO-Funktionalität von 2 besitzt. Bei einer NCO-Funktionalität des Uretdion-Diisocyanats von > 2 muß bei dessen Umsetzung mit Diolen bereits mit zumindest teilweiser Gelierung gerechnet werden.

25 Für eine gezielte Weiterreaktion mit Diolen zur Herstellung von wertvollen Ausgangsverbindungen für die Polyurethanchemie (Bindemittelkomponente von blockierungsmittelfreien PUR-Puivern) kommt das bekannte isocyanathaltige Uretdion-Isophorondiisocyanat nicht in Frage.

30 Die Herstellung der erfundungsgemäß blockierungsmittelfreien Polyurethan-Pulverlacke wurde erst dadurch möglich, daß es gelang, einen Katalysator für die Dimerisierung von IPDI zu finden, der die Herstellung eines praktisch isocyanatfreien Uretdion-Isophorondiisocyanat, welches in der Hitze zu über 98% wieder in IPDI rückspaltbar ist, gestattet.

35 Die Herstellung dieses uretdionhaltigen Isophorondiisocyanats ist nicht Gegenstand dieser Patentanmeldung. Sie erfolgt dadurch, daß man Isophorondiisocyanat gegebenenfalls in einem inerten organischen Lösungsmittel mit Hilfe eines Katalysators der allgemeinen Formel



40 wobei

$m = 0, 1, 2$

$X = Cl, OR, R$

45 $R =$ gleiche oder verschiedene Alkyl-, Aralkyl-, gegebenenfalls alkylsubstituierte Cycloalkylreste und 2 ($R - 1 H$) Bestandteile eines gemeinsamen Ringes bedeuten

bei Temperaturen von 0–80°C, vorzugsweise 10–30°C dimerisiert, und das gebildete 1,3-Diazacyclobutandion-2,4 nach einem Umsatz von 5–70, vorzugsweise 20–50% ohne vorgehende Desaktivierung des Katalysators aus dem Reaktionsgemisch durch Dünnschichtdestillation als Rückstand sowie Katalysator und Monomeres als Destillat isoliert.

50 Aus diesem reinen uretdionhaltigen Isophorondiisocyanat erfolgt mit Diolen die Polyadduktbildung, die hier ebenfalls nicht beansprucht wird.

Außerdem wurde die Herstellung der erfundungsgemäß blockierungsmittelfreien Polyurethan-Pulverlacke auch erst dadurch möglich, daß es gelang, Polyhydroxylverbindungen herzustellen, die aufgrund ihrer physikalischen und chemischen Kenndaten eine Gelierung verhindern und durch die niedrige Schmelzviskosität einen guten Verlauf der Lackfilme garantieren.

60 Es wurde also nun gefunden, daß man äußerst hochwertige Polyurethan-Pulverlacke dann erhält, wenn man als Vernetzer bestimmte, isocyanatfreie, uretdiongruppenhaltige Isophorondiisocyanat-Polyadditionsaddukte in Verbindung mit Polyhydroxylverbindungen niedriger Schmelzviskosität und limitierter OH-Funktionalität einsetzt, die im wesentlichen frei von unter Einbrennbedingungen abspaltbaren flüchtigen Isocyanat-Blockierungsmitteln sind. Diese erfundungsgemäß Überzugsmittel besitzen zudem den Vorzug, auch in hohen Schichtdicken Lackierungen zu ergeben, ohne daß Filmstörungen, wie Blasen- und Nadelstichbildungen auftreten.

Die Tatsache, daß während des Härtungsprozesses keine Blockierungsmittel frei werden, stellt einen sehr großen Vorteil dar. Die physiologischen Reizungen des Arbeitspersonals werden vermieden, auf Vorrichtungen zur Beseitigung von Geruchsbelästigungen kann verzichtet werden, das Umweltproblem ist damit nahezu unterbunden und außerdem ist der ökonomische Gesichtspunkt nicht zu vernachlässigen, nämlich insofern, als alle eingesetzten Komponenten vollständig im Lackfilm eingebaut werden.

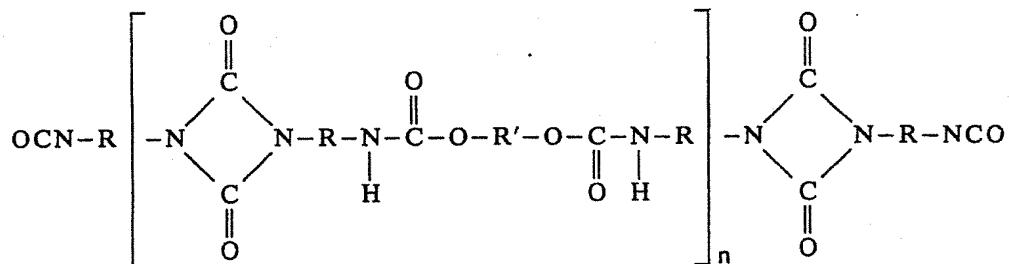
5

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von blockierungsmittelfreien Polyurethan-Pulverlacken mit hoher Lagerstabilität, die oberhalb 120°C härtbar sind, auf Basis von linearen, Uretdiongruppen aufweisenden Polyisocyanat-Additionsprodukten mit endständig unblockierten NCO-Gruppen und Polyolen, dadurch gekennzeichnet, daß

10

a. lineare Uretdiongruppen aufweisende, endständig unblockierte Isophorondiisocyanat-Diol-Polyadditions-Produkte, deren Uretdiongruppen in der Hitze zu >98% in die entsprechenden Isocyanate rückspaltbar sind, der folgenden Formel

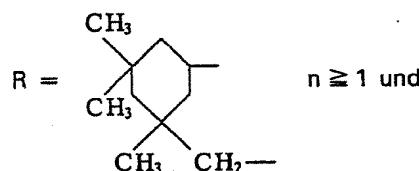
15



20

worin

25



30

R' = zweiwertiger, aliphatischer, cycloaliphatischer, araliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest des Diols bedeuten,

35

mit einem NCO/OH-Verhältnis von 1 : 0,5 bis 1 : 0,9, insbesondere 1 : 0,6 bis 1 : 0,8, einem Uretdion/Diol-Molverhältnis 2 : 1 bis 6 : 5, vorzugsweise 3 : 2 bis 5 : 4, einem Gehalt an freiem Isocyanat bis 8 Gew.-% und vorzugsweise < 5 Gew.-%, Molekulargewichten zwischen 500 und 4000, vorzugsweise zwischen 1450 und 2800 und Schmelzpunkten $\geq 70^\circ\text{C}$ bis $\leq 130^\circ\text{C}$, vorzugsweise 85°C bis 120°C,

40

mit

45

b. Polyhydroxylverbindungen mit einer OH-Funktionalität von $\geq 2,2$ bis $\leq 3,5$, vorzugsweise 2,5 bis 3,4, einem mittleren Molekulargewicht von 2000–4500, vorzugsweise 2300–3900, einer OH-Zahl von 30 bis 100 mg KOH/g, vorzugsweise 40–80 mg KOH/g, einer Viskosität von < 80 000 mPa · s, vorzugsweise < 30 000 mPa · s bei 160°C und Schmelzpunkten zwischen $\geq 65^\circ\text{C}$ und $\leq 120^\circ\text{C}$, vorzugsweise 75°C–100°C,

50

und mit

55

c. in der Polyurethanchemie üblichen Additiven umgesetzt werden, wobei das Mengenverhältnis von a. und b. so gewählt wird, daß das NCO/OH-Verhältnis zwischen 0,8 : 1 bis 1,2 : 1 liegt.

Zu den üblichen Additiven gehören beschleunigende Katalysatoren, Pigmente, Farbstoffe und Füllstoffe. Die Katalysatoren werden in Mengen von 0,05–1,5 Gew.-% vorzugsweise 0,1–0,5 Gew.-% zugesetzt. Der Füllgrad ist hoch, er kann bis zu 60 Gew.-% vorzugsweise bis 50 Gew.-% liegen.

60

Weiterer Gegenstand der Erfindung sind die wie beansprucht hergestellten Polyurethan-Pulverlacke.

Ein Uretdion des IPDI mit hohem Reinheitsgehalt wird erhalten, wenn man IPDI gegebenenfalls in einem inerten organischen Lösungsmittel in Anwesenheit bestimmter Katalysatoren bei Temperaturen von 0–80°C, vorzugsweise 10–30°C dimerisiert, wobei man ohne vorherige Desaktivierung des Katalysators bei einem Umsatz von 5–70%, vorzugsweise 40–60%, das gebildete Uretdion-Isophorondi-

65

isocyanat aus dem Reaktionsgemisch durch Dünnschichtdestillation als Rückstand sowie Katalysator und Monomeres im Destillat isoliert.

Bei den Katalysatoren handelt es sich um Verbindungen der Formel



deren Bedeutung bereits vorstehend erklärt wurde.

Das isocyanatfreie Uretdion des Isophorondiisocyanats ist bei Raumtemperatur hochviskos ($>10^6$ mPa · s; bei $60^\circ C/13 \cdot 10^3$ mPa · s, bei $80^\circ C/1,4 \cdot 10^3$ mPa · s). Sein NCO-Gehalt liegt im Bereich von 10 16,8–18% NCO; d. h. daß mehr oder minder hohe Anteile an Polyuretdion des IPDI im Reaktionsprodukt vorliegen müssen. Der Monomergehalt liegt bei <1%. Der NCO-Gehalt des Reaktionsproduktes nach dem Erhitzen auf 180 – $200^\circ C$ beträgt 37,1–37,7% NCO.

Das isocyanatfreie Uretdion-Isophorondiisocyanat wird mit Diolen in einem NCO/OH-Verhältnis von 1 : 0,5 bis 1 : 0,9, vorzugsweise 1 : 0,6–1 : 0,8, zu dem Polyadditionsprodukt umgesetzt. Man kann dabei so arbeiten, daß das Glykol in einem Guß oder durch allmähliches Eintragen in das Uretdion-Isophorondiisocyanat zugefügt wird.

Beispiele derartiger Diole sind Ethylenglykol, Propylen-(1,2) und -(1,3)-glykol, 2-Ethyl-hexandiol-(1,3), Hexandiol-(1,6), Oktandiol-(1,8), Neopentylglykol, 1,4-Bishydroxymethylcyclohexan, 3(4), 8(9)-Bishydroxy-methyltricyclodecan, 2-Methylpropandiol-(1,3), 3-Methylpentandiol-(1,5), ferner Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Dipropylenglykol und Dibutylenglykol. Bevorzugt findet 20 Butyldiol-(1,4) als verknüpfendes Diol zum Aufbau Verwendung.

Zur Herstellung des Polyadditionsproduktes werden die Reaktionspartner in den angegebenen Mengenverhältnissen gemischt. Im allgemeinen wird die uretdionhaltige Isocyanatkomponente vorgelegt und das Diol zugegeben. Die Reaktion kann in Substanz oder auch in Gegenwart geeigneter Lösungsmittel durchgeführt werden. Geeignete Lösungsmittel sind z. B. Benzol, Toluol, Methyl- bzw. Ethylglykolacetat, Dimethylformamid, Xylool und andere aromatische oder aliphatische Kohlenwasserstoffe; auch Ketone, wie Aceton, Methylbutylketon, Methylisobutylketon, Cyclohexanon und chlorierte aromatische und aliphatische Kohlenwasserstoffe sowie beliebige Gemische dieser und anderer inerter Lösungsmittel. Die Umsetzung wird im allgemeinen bei Temperaturen von 50 – $120^\circ C$, vorzugsweise 25 60–90°C, durchgeführt. Die Reaktionskomponenten werden so lange bei den angegebenen Temperaturen erhitzt, bis alle OH-Gruppen unter Bildung von Urethangruppen umgesetzt sind. Dies dauert je nach Reaktionstemperatur 0,5–4 h. Es können auch die Isocyanat-Polyaddition beschleunigenden 30 Katalysatoren mitverwendet werden, wobei bevorzugt organische Zinnverbindungen, wie Zinn-II-acetat, Zinn-II-octoato, Zinn-II-laurat, Dibutyl-zinndiacetat, Dibutylzinn-dilaurat, Dibutyl-zinnmaleat oder Diocetylzinndiacetat als Katalysatoren Verwendung finden. Die Katalysatoren werden im allgemeinen in einer Menge zwischen 0,01 und 0,5 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Reaktanten, eingesetzt.

Die Aufarbeitung der Reaktionsansätze erfolgt in der Regel so, daß man die Uretdion-Polyadditionsprodukte vom gegebenenfalls mitverwendeten Lösungsmittel befreit. Das kann durch einfaches Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erfolgen. Besonders geeignet zur Beseitigung des Lösungsmittels ist die Schmelzextrusion in einer Ausdampfschnecke.

Der Gesamt-NCO-Gehalt wird durch Titration mit Di-n-butylamin bestimmt, während durch Titration mit Di-sek-butylamin der Gehalt an freien NCO-Gruppen ermittelt wird.

Die erfindungsgemäß eingesetzten uretdionhaltigen Isophorondiisocyanat-Polyadditionsprodukte sind mahlbar bzw. pulverisierbar und lassen sich in dieser Form in Reaktionspartnern homogen verteilen. Ein großer Vorteil ist, daß diese Uretdion-Polyadditionsprodukte Reaktivpulver darstellen, die mit Reaktionspartnern definierte Vernetzungsreaktionen eingehen können und dabei keine Blockierungsmittel abspalten. Als Reaktionspartner kommen Verbindungen in Frage, die solche funktionellen Gruppen tragen, die sich mit Isocyanatgruppen während des Härtungsprozesses in Abhängigkeit von der Temperatur und Zeit umsetzen, z. B. Hydroxy-, Carboxyl-, Mercapto-Amino-, Amid-, Urethan- und (Thio) Harnstoffgruppen. Als Polymere können Polymerisate, Polykondensate und Polyadditionsverbindungen eingesetzt werden.

Bevorzugte Komponenten sind in erster Linie Polyether, Polythioether, Polyacetale, Polyamide, Polyesteramide, Epoxidharze mit Hydroxylgruppen im Molekül, Phenol/Formaldehyd-Harze, Aminoplaste 55 und ihre Modifizierungsprodukte mit polyfunktionellen Alkoholen, Anilin/Formaldehyd-Harze, Polyazomethine, Polyurethane, Polyharnstoffe und Polythioharnstoffe, Polysulfonamide, Melaminabkömmlinge, Celluloseester und -Ether, teilweise verseifte Homo- und Copolymerisate von Vinylestern, teilweise acetalisierte Polyvinylalkohole, insbesondere aber Polyester und Acrylharze.

Die erfindungsgemäß eingesetzten hydroxylgruppenhaltigen Polymeren haben eine OH-Funktionalität von $\geq 2,2$ bis $\leq 3,5$, vorzugsweise 2,5–3,4, Hydroxylzahlen zwischen 30 und 100 mg KOH/g, vorzugsweise 40–80 mg KOH/g, Viskositäten $<80\,000$ mPa · s, vorzugsweise $<30\,000$ mPa · s bei 60 160°C und Schmelzpunkte von $\geq 65^\circ C$ bis $\leq 120^\circ C$, vorzugsweise 75–100°C.

In der folgenden Aufzählung werden bevorzugte Komponenten genannt:

Für die Herstellung von Polyestern bevorzugte Carbonsäuren können aliphatischer, cycloaliphatischer, aromatischer und/oder heterocyclischer Natur sein und gegebenenfalls, z. B. durch Halogen-

atome, substituiert und/oder ungesättigt sein. Als Beispiele hierfür seien genannt: Bernsteinsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, Trimellithsäure, Pyromellithsäure, Tetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Di- und Tetrachlorphthalsäure, Endomethylentetrahydrophthalsäure und ihr Hexachlorderivat, Glutarsäure, Maleinsäure, Fumarsäure bzw. — soweit zugänglich — deren Anhydride, dimere und trimere Fettsäuren, wie Ölsäure, gegebenenfalls in Mischung mit monomeren Fettsäuren, Terephthalsäuredimethylester, Terephthalsäure-bis-glykolester, weiterhin cyclische Monocarbonsäuren, wie Benzoësäure, tert.-Butylbenzoësäure oder Hexahydrobenzoësäure. Als mehrwertige Alkohole kommen z. B. Ethylenglykol, Propylen-glykol-(1,2) und -(1,3), Butylenglykol-(1,4)- und -(2,3), Di- β -hydroxyethylbutandiol, Hexandiol-(1,6), Octandiol-(1,8), Neopentylglykol, Cyclohexandiol, 1,4-Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexan, 2,2-Bis-(4-hydroxy-cyclohexyl)-propan, 2,2-Bis-(4-(β -hydroxyethoxy)-phenyl)-propan, 2-Methyl-1,3-propandiol, Glycerin, Trimethylolpropan, Hexantriool-(1,2,6), Butantriool-(1,2,4), Tris-(β -hydroxyethyl)-isocyanurat, Trimethylolethan, Pentaerythrit, Chinit, Mannit und Sorbit, Formose und deren Hydroxyalkylierungsprodukte, Methylglykosid, ferner Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Polyethylenglykole, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Polypylylenglykole, Dibutylenglykol, Polybutylenglykole und Xylylenglykol in Frage. Auch Mono- und Polyester aus Lactonen, z. B. ϵ -Caprolacton oder Hydroxycapronsäuren, wie z. B. Hydroxypivalinsäure, ω -Hydroxydecansäure, ω -Hydroxycapronsäure, Thioglykolsäure, können eingesetzt werden; Polyester aus den oben erwähnten Polycarbonsäuren bzw. deren Derivate und Polyphenolen, wie Hydrochinon, Bisphenol-A, 4,4'-Dihydroxybiphenyl oder Bis-(4-hydroxyphenyl)-sulfon; mit Fettsäuren modifizierte Polyester (»Ölalkyde«) sowie natürlich vorkommende gesättigte oder ungesättigte Polyester, ihre Abbauprodukte oder Umesterungsprodukte mit Polyolen, wie Rizinusöl, Tallöl, Sojaöl, Leinöl; Polyester der Kohlensäure, die aus Hydrochinon, Diphenylolpropan, p-Xylylenglykol, Ethylenglykol, Butandiol oder Hexandiol-1,6 und anderen Polyolen durch übliche Kondensationsreaktionen, z. B. mit Phosgen oder Diethyl- bzw. Diphenylcarbonat, oder aus cyclischen Carbonaten, wie Glykolcarbonat oder Vinylidencarbonat, durch Polymerisation in bekannter Weise erhältlich sind; Polyester der Kie-selsäure; Polyester der Phosphonsäuren, z. B. aus Methan-, Ethan-, β -Chlorethan-, Benzol- oder Styrolphosphonsäure, -phosphonsäureester und Polyalkoholen oder Polyphenolen der oben genannten Art; Polyester der phosphorigen Säure aus Phosphorigsäure, Phosphorigsäureestern, -esteramiden oder -esterchloriden und Polyalkoholen, Polyetheralkoholen und Polyphenolen; Polyester der Phosphorsäure, z. B. aus Polyester der phosphorigen Säure durch Oxidation oder durch Umesterung von Phosphorsäureestern mit Polyalkoholen oder Polyphenolen; Polyester der Borsäure; Polysiloxane, wie z. B. die durch Hydrolyse von Dialkyldichlorsilanen mit Wasser und nachfolgende Behandlung mit Polyalkoholen oder die durch Anlagerung von Polysiloxandihydriden an Olefine, wie Allylalkohol oder Acrylsäure, erhältlichen Produkte.

Bevorzugte Polyester sind z. B. auch die Reaktionsprodukte von Polycarbonsäuren und Glycidylverbindungen, wie sie z. B. in der DE-OS 2 410 513 beschrieben sind.

Beispiele für Glycidylverbindungen, die verwendet werden können, sind Ester des 2,3-Epoxy-1-propanols mit monobasischen Säuren, die 4 bis 18 Kohlenstoffatome haben, wie Glycidylpalmitat, Glycidylaurat und Glycidylstearat; Alkylenoxide mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen, wie Butylenoxid und Glycidylether, wie Octylglycidylether.

Als Dicarbonsäuren können bei diesem Verfahren sämtliche nachstehend unter II im folgenden aufgeführte Polycarbonsäuren verwendet werden. Monocarbonsäuren, welche beispielsweise unter III aufgeführt sind, können ebenfalls eingesetzt werden.

Bevorzugte Komponenten sind auch monomere Ester, z. B. Dicarbonsäure-bis-(hydroxylalkyl)ester, Monocarbonsäureester von mehr als 2wertigen Polyolen und Oligoester, die durch Kondensationsreaktionen aus in der Lackchemie üblichen Rohstoffen hergestellt werden können. Als solche sind z. B. anzusehen:

- I. Alkohole mit 2–24, vorzugsweise 2–10 C-Atomen und 2–6 an nichtaromatische C-Atome gebundenen OH-Gruppen, z. B. Ethylenglykol, Propylen-glykole, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Butandiole, Neopentylglykol, Hexandiole, Hexantriole, Perhydrobisphenol, Dimethylolcyclohexan, Glycerin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Mannit;
- II. Di- und Polycarbonsäuren mit 4–36 A-Atomen und 2–4 Carboxylgruppen, sowie deren veresterrungsfähige Derivate, wie Anhydride und Ester, z. B. Phthalsäure(anhydrid), Isophthalsäure, Terephthalsäure, Hexahydroterephthalsäure, Hexahydroisophthalsäure, Alkyltetrahydrophthalsäuren, Endomethylentetrahydrophthalsäure-anhydrid, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Dimerfettsäuren, Trimellithsäure, Pyromellithsäure, Azelainsäure;
- III. Monocarbonsäuren mit 6–24 C-Atomen, z. B. Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Benzoësäure, p-tert.-Butylbenzoësäure, Hexahydrobenzoësäure, Monocarbonsäuregemische natürlicher Öle und Fette, wie Cocosölfettsäure, Sojaölfettsäure, Ricinenfettsäure, hydrierte und isomerisierte Fettsäuren, wie »Konjuvandolk«-fettsäure sowie deren Gemische, wobei die Fettsäuren auch als Glyceride einsetzbar sind und unter Umesterung und/oder Dehydratisierung umgesetzt werden können;

IV. Einwertige Alkohole mit 1–18 C-Atomen, z. B. Methanol, Ethanol, Isopropanol, Cyclohexanol, Benzylalkohol, Isodecanol, Nonanol, Octanol, Oleylalkohol.

5 Die Polyester können auf an sich bekannte Weise durch Kondensation in einer Inertgasatmosphäre bei Temperaturen von 100–260°C, vorzugsweise 130–220°C, in der Schmelze oder in azeotroper Fahrweise gewonnen werden, wie z. B. in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl), Bd. 14/2, 1–5, 21–23, 40–44. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1963 oder bei C. R. Martens, Alkyd Resins, 51–59, Reinhold Plastics Appl. Series, Reinhold Publishing Comp., New York, 1961 beschrieben ist.

10 Bevorzugte Acrylatharze, welche als OH-Komponente verwendet werden können, sind Homo- oder Copolymerisate, wobei z. B. folgende Monomere als Ausgangsprodukte gewählt werden können:
Ester der Acrylsäure und Methacrylsäure mit zweiwertigen, gesättigten, aliphatischen Alkoholen mit 2–4 C-Atomen, wie z. B. 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat und die entsprechenden Methacrylsäureester; Acrylsäure und Methacrylsäure; Acrylsäure- und

15 Methacrylsäurealkylester mit 1–18, vorzugsweise 1–8 C-Atomen, in der Alkoholkomponente, wie z. B. Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, Isopropylacrylat, n-Butylacrylat, tert.-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Stearylacrylat und die entsprechenden Methacrylsäureester; Acrylsäure- und Methacrylsäurecyclohexylester; Acrylnitril und Methacrylnitril; Acrylamid und Methacrylamid; N-Methoxymethyl(meth)acrylsäureamid.

20 Besonders bevorzugt Acrylatharze sind Copolymeren aus

1. 0–50 Gew.-% Monoester der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit zwei- oder mehrwertigen Alkoholen, wie Butandiol-(1,4)-monoacrylat, Hydroxypropyl(meth)-acrylat, Diethylenglykolmonoacrylat, Hydroxyethyl-(meth)-acrylat; ferner Vinylglykol, Vinylthioethanol, Allylalkohol, Butanediol-1,4-monovinyl-Ether;

25 2. 5–95 Gew.-% Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit einwertigen Alkoholen, die 1 bis 12 Kohlenstoffatome enthalten, wie z. B. Methylmethacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat oder 2-Ethylhexylacrylat;

30 3. 0–50 Gew.-% aromatische Vinylverbindungen, wie Styrol, α -Methylstyrol oder Vinyltoluol;

4. 0–20 Gew.-% andere Monomere mit funktionellen Gruppen, wie z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Maleinsäureanhydrid, Maleinsäurehalbester, Acrylamid, Methacrylamid, Acrylnitril oder N-Methoxymethyl(meth)-acrylamid sowie Glycidyl(meth)acrylat, wobei der Anteil der Gruppe 1. und/oder 4. mindestens 5 Gew.-% beträgt.

35 Die Acrylatharze können nach den üblichen Methoden hergestellt werden, also durch Lösungssuspensions-, Emulsions- oder Füllungspolymerisation; bevorzugt aber durch Substanzpolymerisation, die ihrerseits mittels UV-Licht initiiert werden kann.

40 Als weitere Polymerisationsinitiatoren werden die üblichen Peroxide oder Azoverbindungen, wie z. B. Dibenzoylperoxid, tert.-Butylperbenzoat, oder Azodiisobutyronitril verwendet. Das Molekulargewicht kann z. B. mit Schwefelverbindungen, wie tert.-Dodecylmercaptan, geregelt werden.
Bevorzugte Polyether können z. B. durch Polyaddition von Epoxiden, wie Ethylenoxid, 3,3-Bis(chlormethyl)-oxacyclobutan, Tetrahydrofuran, Styroloxid, dem Bis-(2,3-epoxypropyl)ether des Diphenylopropan oder Epichlorhydrin mit sich selbst, z. B. in Gegenwart von BF_3 oder durch Anlagerung dieser Epoxide, gegebenenfalls im Gemisch oder nacheinander, an Startkomponenten mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen, wie Alkohole oder Amine, z. B. Wasser, Ethylenglykol, Propylenglykol-(1,3) oder -(1,2), Pentamethylenglykol, Hexandiol, Decamethylenglykol, Trimethylolpropan, 4,4'-Dihydroxydiphenyl-propan, Anilin, Ammoniak, Ethanolanilin, Ethylendiamin, Di-(β -hydroxypropyl)-methylamin, Di-(β -hydroxyethyl)-anilin, Hydrazin sowie aus hydroxyalkylierten Phenolen, wie z. B. 0,0-Di-(β -hydroxyethyl)-resorcin, hergestellt werden.

Ebenso können hydroxylgruppenhaltige Polyurethane und/oder Polyharnstoffe eingesetzt werden.
Als Polyhydroxylverbindung können selbstverständlich Gemische mehrerer Stoffe eingesetzt werden.

45 Zu den Hilfsmitteln in den erfindungsgemäßen pulverförmigen Bindemitteln zählen Pigmente und Füllstoffe sowie Substanzen zur Verbesserung des Verlaufs und zur Vermeidung von Oberflächenstörungen, wie z. B. Silikonöle, p-Toluolsulfonsäureamid, flüssige Acrylatharze und Weichmacher sowie Katalysatoren.

50 Geeignete Katalysatoren sind dieselben, die zur Herstellung der Uretdion-Polyadditionsprodukte beschrieben wurden.

55 Die Erweichungspunkte der erfindungsgemäßen Polyurethan-Pulverlacke-Komponenten liegen so, daß sie sich bei Temperaturen zwischen 80°C und etwa 120°C mit den zur Herstellung der erfindungsgemäßen Überzugsmittel notwendigen Zusätzen verarbeiten lassen. Die Erweichungspunkte der Mischung liegen andererseits so, daß sie zu nicht-klumpenden, frei-fließenden Pulvern mit einer Teilchengröße von etwa 20 bis etwa 120 μm vermahlen werden können.

Die pulverförmigen Überzugsmittel können in geeigneten Mischaggregaten, z. B. in Rührkesseln oder Mischschnecken (Extrudern), hergestellt werden und zu Pulvern verarbeitet werden, die in üblicher Weise, insbesondere nach dem elektrostatischen Pulverspritzverfahren (EPS-Verfahren) auf Unterlagen aufgetragen werden.

Die Lackfilme härten durch Erhitzen auf Temperaturen oberhalb 120°C, vorzugsweise zwischen etwa 160°C und 200°C, rasch zu harten und glatten Überzügen aus.

5

Herstellungsbeispiele

10

A Isocyanatkomponente

1) Herstellung des Uretdiongruppen-haltigen Isophorondiisocyanats

100 Gew.-T. IPDI wurden mit 1,0 Gew.-T. Tris-(dimethyl-amino)-phosphin versetzt und 20 h bei Raumtemperatur stehen gelassen. Der NCO-Gehalt dieses Gemisches nach dieser Zeit betrug 31 Gew.-%, d. h., daß ca. 40% des eingesetzten IPDI reagiert hatten. Anschließend wurde dieses Gemisch der Dünnschichtdestillation bei 130°C und 0,1 Torr 0,133 mbar unterworfen. Der Rückstand war katalysatorfrei und hatte einen NCO-Gehalt von 17,6%. Wurde der Rückstand 30–60 Minuten bei 180°C erhitzt, so stieg der NCO-Gehalt auf 37,1–37,7%. Dieser »sogenannte Heißwert« war ein direktes Maß für den Gehalt an Uretdiongruppen im Reaktionsprodukt.

15

20

2) Herstellung der IPDI-Uretdion-Addukte

25

Allgemeine Herstellungsvorschrift

Das gemäß A1 hergestellte IPDI-Uretdiondiisocyanat wird vorgelegt, gegebenenfalls im Lösungsmittel wie Aceton, Methylenechlorid, Toluol oder Xylol und auf 50–100°C erwärmt. Unter starkem Rühren und Inertgasatmosphäre fügt man dem Uretdiondiisocyanat das Glykol so zu, daß die Reaktionstemperatur 110°C nicht übersteigt. Die Umsetzung, die durch titrimetrische NCO-Bestimmung kontrolliert wird, ist nach 2–5 Stunden bei ca. 100°C beendet. Nach Abkühlen, gegebenenfalls Absaugen und Trocknen und gegebenenfalls Zerkleinern der Reaktionsprodukte erhält man schwach gelbliche, freifließende Pulver.

30

Vernetzeraddukte weisen bei 1760–1780 cm⁻¹ die charakteristische intensive Bande der Uretdiongruppe auf.

35

Isocyanatkomponente

40

Ausgangskomponenten			Reaktionsprodukte			
Beisp. A2	IPDI-Uretdion Mol	Diol Mol	Gesamt-NCO-%	Freie-NCO-%	Schmelzpunkt °C	DTA °C
1	2	Butandiol 1	25,11	7,6	81–86	41–55
2	3	Butandiol 2	22,14	4,6	93–96	45–57
3	4	Butandiol 3	20,5	3,3	98–102	49–60
4	5	Butandiol 4	19,4	2,5	100–106	47–61
5	5,5	Butandiol 4,5	19,0	2,1	102–115	50–60
6	3	HD 2	21,1	4,4	76–81	45–55
7	4,5	HD 3,5	19,1	2,8	77–82	44–53

45

50

55

60

65

Fortsetzung

5	Ausgangskomponenten			Reaktionsprodukte			
	Beisp. A2	IPDI-Uretdion Mol	Diol Mol	Gesamt- NCO-%	Freie- NCO-%	Schmelzpunkt °C	DTA °C
10	8	5	HD 4	18,9	2,4	80-85	47-58
15	9	3	MP*) 2	20,9	4,6	75-78	44-55
20	10	5	MP*) 4	18,6	2,7	80-84	47-57
25	11	4,5	NPG 3,5	19,3	2,7	81-86	48-57
30	12	4,5	DEG*) 3,5	19,2	2,8	78-80	42-51
35	13	4,5	EG*) 3,5	20,5	2,9	81-85	43-52
40	14	4	DMC 3	18,8	3,0	86-91	49-59
45	15	4,5	TMH-diol 3,5	18,0	2,5	75-81	42-51

MP*) \triangleq 3-Methylpentandiol-1,5;
DEG*) \triangleq Diethylenglykol;
EG*) \triangleq Ethylenglykol.

B Polyolkomponente

Allgemeine Herstellungsvorschrift

40 Die Ausgangskomponenten – Terephthalsäure (Ts), Dimethylterephthalat (DMT), Hexandiol-1,6 (HD), Neopentylglykol (NPG), 1,4-Dimethylolcyclohexan (DMC) und Trimethylolpropan (TMP) – wurden in einen Reaktor gegeben und mit Hilfe eines Ölbades erwärmt. Nachdem die Stoffe zum größten Teil aufgeschmolzen waren, wurden bei einer Temperatur von 160°C 0,05 Gew.-% Di-n-butylzinn-oxid als Katalysator zugesetzt. Die erste Methanolabspaltung trat bei einer Temperatur von ca. 170°C auf. Innerhalb 6–8 Stunden wurde die Temperatur auf 220–230°C erhöht und innerhalb weiterer 12–15 Stunden die Reaktion zu Ende geführt. Der Polyester wurde auf 200°C abgekühlt und durch Anlegen von Vakuum (1 mm Hg) (1,33 mbar) innerhalb 30–45 Minuten weitgehend von flüchtigen Anteilen befreit. Während der gesamten Reaktionszeit wurde das Sumpfprodukt gerührt und ein schwacher N₂-Strom durch das Reaktionsgemisch geleitet.

45 Folgende Tabelle gibt Polyesterzusammensetzungen und die entsprechenden physikalischen und chemischen Kenndaten wieder.

55 Polyester

Ausgangskomponenten

60	Beisp.	Ts Mol	DMT Mol	HD Mol	NPG Mol	DMC Mol	TMP Mol
65	1	9	9	3	13	3	1
65	2	6	7	4	7,1	2	1

Fortsetzung

Ausgangskomponenten

Beisp.	Ts Mol	DMT Mol	HD Mol	NPG Mol	DMC Mol	TMP Mol	5
3	6	6	4	5	3	1	
4	14	14	8,75	13,5	5	3	10
5	12	12	6,75	11,5	5	3	
							15

Polyester Tabelle (Fortsetzung)

Chemische und physikalische Kenndaten

Beisp.	OH-Zahl mg KOH/g	Säurezahl mg KOH/g	Schmelzp. °C	DTA °C	Viskos. b.160°C mPa · s	20
1	50–56	3–4	ca. 70	ca. 50	~ 12 000	
2	44–48	3–4	ca. 75	ca. 50	~ 15 000	25
3	48–52	3–4	ca. 80	ca. 55	~ 15 000	
4	49–53	3–4	ca. 75	ca. 50	~ 19 000	30
5	56–61	3–4	ca. 80	ca. 55	~ 16 000	

C) Blockierungsmittelfreie Polyurethan-Pulverlacke

Allgemeine Herstellungsvorschrift

Die gemahlenen Produkte, IPDI-Uretdion-Addukt, Polyester, Verlaufmittel*)-Masterbatch, Katalysator*)-Masterbatch werden gegebenenfalls mit dem Weißpigment und gegebenenfalls Füllstoffen, in einem Kollergang innig vermischt und anschließend im Extruder bei 100–130°C homogenisiert. Nach dem Erkalten wird das Extrudat gebrochen und mit einer Stiftmühle auf eine Korngröße <100 µm gemahlen. Das so hergestellte Pulver wird mit einer elektrostatischen Pulverspritzanlage bei 60 KV auf entfettete, gegebenenfalls vorbehandelte Eisenbleche appliziert und in einem Umlufttrockenschrank bei Temperaturen zwischen 160° und 200°C eingearbeitet.

Die IR-Spektren der Pulverlacke weisen keine NCO-Banden bei 2400 cm⁻¹ auf. Die freien NCO-Gruppen haben während des Extrudierprozesses reagiert.

*) Verlaufmittel-Masterbatch:

Es werden 10 Gew.-% des Verlaufmittels – ein handelsübliches Copolymeres von Butylacrylat und 2-Äthylhexylacrylat – in dem entsprechenden Polyester in der Schmelze homogenisiert und nach dem Erstarren zerkleinert.

*) Katalysator-Masterbatch:

Es werden 5–10 Gew.-% des Katalysators, z. B. Dibutylzinndilaurat, in dem entsprechenden Polyester in der Schmelze homogenisiert und nach dem Erstarren zerkleinert.

Die Abkürzungen in den folgenden Tabellen bedeuten:

SD	= Schichtdicke in µm
HK	= Härte n. König in sec (DIN 53 157)
HB	= Härte n. Buchholz (DIN 53 153)
ET	= Tiefung n. Erichsen in mm (DIN 53 156)

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

GS = Gitterschnittprüfung (DIN 53 151)
 GG 60° = Messung des Glanzes n. Gardner (ASTM-D 523)
 Imp. rev. = Impact reverse in inch · lb (g · m)

5

Beispiel 1

10 Pigmentierter Lack

Nach den beschriebenen Verfahren wurde der Pulverlack mit folgender Rezeptur hergestellt, appliziert und zwischen 160° und 200°C eingebrannt.

15 628,85 Gew.-T. Polyester gemäß Beispiel B 1
 151,15 Gew.-T. Uretdion-Isocyanat gemäß A 23
 600,00 Gew.-T. Weißpigment (TiO₂)
 75,00 Gew.-T. Verlaufmittel-Masterbatch
 45,00 Gew.-T. Katalysator-Masterbatch

20

25	Einbrenn- bedingungen	Mechanische Kenndaten						
		Zeit/Temp.	SD	HK	HB	ET	GS	Imp. rev.
	8'/200°C	60-70	171	91	9,8-10,1	0	60 (691)	91
30	10'/200°C	60-75	170	100	10,7-10,9	0	>82 (945)	90
	15'/200°C	70-80	173	100	10,7-11,5	0	>82 (945)	89
35	15'/180°C	50-60	174	91	9,5-10,0	0	50 (576)	89
	20'/180°C	70-80	178	100	10,7-11,1	0	82 (945)	91
	25'/180°C	65-80	177	111	11,3-11,9	0	>82 (945)	89
40	20'/170°C	60-80	173	91	10,1	0	40 (461)	91
	25'/170°C	70-85	176	100	10,7-11,5	0	>82 (945)	88
45	30'/170°C	60-80	174	100	11,1-11,8	0	>82 (945)	92
	30'/160°C	50-70	171	91	2,1- 3,2	0	10 (115)	90
50	35'/160°C	60-80	174	100	5,6- 7,1	0	30 (346)	91

50

Beispiel 2

55 Pigmentierter Lack

Nach den beschriebenen Verfahren wurde der Pulverlack mit folgender Rezeptur hergestellt, appliziert und zwischen 160° und 200°C eingebrannt.

60 640,21 Gew.-T. Polyester gemäß Beispiel B 3
 139,79 Gew.-T. Uretdion-Isocyanat gemäß A 23
 600,00 Gew.-T. Weißpigment (TiO₂)
 75,00 Gew.-T. Verlaufmittel-Masterbatch
 45,00 Gew.-T. Katalysator-Masterbatch

65

Einbrenn- bedingungen	Mechanische Kenndaten							5
	Zeit/Temp.	SD	HK	HB	ET	GS	Imp. rev.	
8'/200°C	60— 80	177	91	9,7—10,1	0	60 (691)	88	
10'/200°C	70— 90	176	100	11,4—12	0	>82 (945)	90	10
15'/200°C	70—100	178	100	11,1—11,9	0	>82 (945)	89	
15'/180°C	60— 70	176	91	10,0—10,1	0	50 (576)	87	
20'/180°C	55— 75	178	100	10,8	0	>82 (945)	90	15
25'/180°C	70— 90	173	100	11,1	0	>82 (945)	89	
20'/170°C	50— 80	174	91	9,2— 9,7	0	40 (461)	88	20
25'/170°C	60— 70	178	100	10,1	0	>82 (945)	90	
30'/170°C	70— 80	174	111	11,4	0	>82 (945)	87	
30'/160°C	50— 70	173	100	2,7— 4,1	0	10 (115)	88	25
35'/160°C	70— 80	178	111	6,8— 7,4	0	30 (346)	89	
								30

Beispiel 3

Pigmentierter Lack

35

Nach den beschriebenen Verfahren wurde der Pulverlack mit folgender Rezeptur hergestellt, appliziert und zwischen 160° und 200°C eingearbeitet.

620,00 Gew.-T. Polyester gemäß Beispiel B 5
 160,00 Gew.-T. Uretdion-Isocyanat gemäß A 23
 600,00 Gew.-T. Weißpigment (TiO_2)
 75,00 Gew.-T. Verlaufmittel-Masterbatch
 45,00 Gew.-T. Katalysator-Masterbatch

40

45

Einbrenn- bedingungen	Mechanische Kenndaten							50
	Zeit/Temp.	SD	HK	HB	ET	GS	Imp. rev.	
8'/200°C	50— 70	172	100	8,5— 9,1	0	50 (576)	85	
10'/200°C	60— 70	176	111	9,9—10,6	0	70 (806)	84	55
15'/200°C	55— 85	177	111	10,4—10,9	0	>82 (945)	86	
15'/180°C	70— 80	173	91	7,9— 9,1	0	50 (576)	86	
20'/180°C	100—120	174	100	9,4—10,1	0	80 (922)	84	60
25'/180°C	95—105	172	100	10,1—10,5	0	>82 (945)	85	
20'/170°C	60— 80	172	100	7,8— 8,4	0	40 (461)	86	65

Fortsetzung

5	Einbrenn- bedingungen	Mechanische Kenndaten						
		Zeit/Temp.	SD	HK	HB	ET	GS	Imp. rev.
25'	25'/170°C	70— 90	178	91	9,7—10,1	0	70 (806)	84
10	30'/170°C	75— 95	174	111	10,0—10,7	0	>82 (945)	87
	30'/160°C	50— 70	170	91	1,8— 3,1	0	10 (115)	84
15	35'/160°C	80— 90	174	100	6,5— 7,1	0	30 (346)	86

20

Beispiel 4

Pigmentierter Lack

25 Nach den beschriebenen Verfahren wurde der Pulverlack mit folgender Rezeptur hergestellt, appliziert und zwischen 160° und 200°C eingearbeitet.

30 635,91 Gew.-T. Polyester gemäß Beispiel B 2
 144,09 Gew.-T. Uretdion-Isocyanat gemäß A 25
 600,00 Gew.-T. Weißpigment (TiO_2)
 75,00 Gew.-T. Verlaufmittel-Masterbatch
 45,00 Gew.-T. Katalysator-Masterbatch

35

40	Einbrenn- bedingungen	Mechanische Kenndaten						
		Zeit/Temp.	SD	HK	HB	ET	GS	Imp. rev.
45	8'/200°C	60—80	174	91	8,9— 9,4	0	40 (461)	84
	10'/200°C	70—90	172	100	10,1—10,4	0	80 (922)	86
	15'/200°C	65—85	170	91	10,4—10,8	0	>82 (945)	87
50	15'/180°C	50—70	171	100	8,0— 8,4	0	50 (576)	83
	20'/180°C	70—80	174	100	9,1—10,4	0	70 (806)	86
55	25'/180°C	75—95	176	91	10,1—10,9	0	80 (922)	84
	20'/170°C	60—70	174	100	8,1— 8,3	0	60 (691)	82
	25'/170°C	70—90	174	111	9,0— 9,8	0	70 (806)	84
60	30'/170°C	50—70	176	100	10,1—10,7	0	80 (922)	83
	30'/160°C	60—80	170	91	4,1— 5,6	0	20 (230)	81
65	35'/160°C	70—90	174	100	5,1— 6,1	0	30 (346)	84

Beispiel 5

Pigmentierter Lack

Nach den beschriebenen Verfahren wurde der Pulverlack mit folgender Rezeptur hergestellt, appliziert und zwischen 160° und 200°C eingebrannt. 5

652,63 Gew.-T. Polyester gemäß Beispiel B 1
 127,37 Gew.-T. Uretdion-Isocyanat gemäß A 21
 600,00 Gew.-T. Weißpigment (TiO_2)
 75,00 Gew.-T. Verlaufmittel-Masterbatch
 45,00 Gew.-T. Katalysator-Masterbatch

Einbrennbedingungen	Mechanische Kenndaten							15
	Zeit/Temp.	SD	HK	HB	ET	GS	Imp. rev.	
8'/200°C	60– 80	174	100	9,1– 9,8	0	70 (806)	86	20
10'/200°C	70– 90	178	111	10,4–10,9	0	>82 (945)	84	
15'/200°C	65– 85	177	100	10,6–11,0	0	>82 (945)	85	25
15'/180°C	60– 70	176	91	9,0– 9,4	0	60 (691)	87	
20'/180°C	65– 85	174	100	9,8–10,2	0	>82 (945)	83	
25'/180°C	70– 85	173	100	10,0–10,9	0	>82 (945)	84	30
20'/170°C	70– 90	178	100	7,8– 8,7	0	30 (346)	86	
25'/170°C	85–100	172	91	9,4– 9,5	0	70 (806)	84	35
30'/170°C	75– 95	174	100	9,8–10,7	0	>82 (945)	85	
30'/160°C	65– 85	171	91	2,1– 3,3	0	20 (230)	84	
35'/160°C	70– 80	176	91	4,8– 6,1	0	30 (346)	87	40

Beispiel 6

Pigmentierter Lack

Nach den beschriebenen Verfahren wurde der Pulverlack mit folgender Rezeptur hergestellt, appliziert und zwischen 160° und 200°C eingebrannt. 45

630,4 Gew.-T. Polyester gemäß Beispiel B 3
 149,6 Gew.-T. Uretdion-Isocyanat gemäß A 28
 600,0 Gew.-T. Weißpigment (TiO_2)
 75,0 Gew.-T. Verlaufmittel-Masterbatch
 45,0 Gew.-T. Katalysator-Masterbatch

Einbrennbedingungen	Mechanische Kenndaten							60
	Zeit/Temp.	SD	HK	HB	ET	GS	Imp. rev.	
8'/200°C	65–85	170	100	10,0–10,2	0	40 (461)	84	
10'/200°C	65–75	174	100	11,1–11,2	0	70 (806)	87	65

Fortsetzung

5	Einbrenn- bedingungen	Mechanische Kenndaten						
		Zeit/Temp.	SD	HK	HB	ET	GS	Imp. rev.
	15'/200°C	50-75	172	111	10,9-11,4	0	>82 (945)	85
10	15'/180°C	50-70	174	100	9,1- 9,4	0	30 (346)	83
	20'/180°C	65-80	171	91	10,5-11,1	0	70 (806)	86
15	25'/180°C	70-90	176	100	10,7-10,9	0	80 (922)	84
	20'/170°C	60-80	172	100	8,7- 9,1	0	20 (230)	84
	25'/170°C	70-90	171	100	9,2- 9,4	0	60 (691)	87
20	30'/170°C	65-85	177	111	9,8-10,1	0	80 (922)	86
	30'/160°C	70-90	170	100	2,1- 2,8	0	10 (115)	85
25	35'/160°C	65-90	172	91	4,8- 6,2	0	20 (230)	82

Beispiel 7

30 Pigmentierter Lack

Nach den beschriebenen Verfahren wurde der Pulverlack mit folgender Rezeptur hergestellt, appliziert und zwischen 170° und 200°C eingearbeitet.

35 625,5 Gew.-T. Polyester gemäß Beispiel B 4
 154,5 Gew.-T. Uretdion-Isocyanat gemäß A 28
 600,0 Gew.-T. Weißpigment (TiO_2)
 75,0 Gew.-T. Verlaufmittel-Masterbatch
 40 45,0 Gew.-T. Katalysator-Masterbatch

45	Einbrenn- bedingungen	Mechanische Kenndaten						
		Zeit/Temp.	SD	HK	HB	ET	GS	Imp. rev.
	8'/200°C	70- 90	172	91	9,1- 9,8	0	60 (691)	84
50	10'/200°C	65- 80	176	100	9,7-10,1	0	80 (922)	83
	15'/200°C	60- 85	177	91	10,1-10,5	0	>82 (945)	84
55	15'/180°C	55- 75	175	100	8,4- 8,9	0	30 (346)	86
	20'/180°C	90-100	173	100	9,1- 9,3	0	50 (576)	81
60	25'/180°C	70- 80	178	100	9,5-10,6	0	80 (922)	85
	20'/170°C	60- 90	170	100	7,2- 8,5	0	30 (346)	82
	25'/170°C	70-100	174	91	7,9- 9,1	0	40 (461)	87
65	30'/170°C	85- 95	177	111	8,7- 9,9	0	70 (806)	84

0 045 994

Beispiel 8

Pigmentierter Lack

Nach den beschriebenen Verfahren wurde der Pulverlack mit folgender Rezeptur hergestellt, appliziert und zwischen 160° und 200°C eingebrannt. 5

628,4 Gew.-T. Polyester gemäß Beispiel B 3
 151,6 Gew.-T. Uretdion-Isocyanat gemäß A 210
 600,0 Gew.-T. Weißpigment (TiO₂)
 75,0 Gew.-T. Verlaufmittel-Masterbatch
 45,0 Gew.-T. Katalysator-Masterbatch

Einbrennbedingungen	Mechanische Kenndaten							15
Zeit/Temp.	SD	HK	HB	ET	GS	Imp. rev.	GG 60°	
8'/200°C	70– 90	175	100	9,8–10,5	0	70 (806)	88	20
10'/200°C	80–100	179	100	12	0	>82 (945)	89	
15'/200°C	70– 80	176	111	11,7–11,9	0	>82 (945)	91	25
15'/180°C	75– 90	177	100	10,4–10,6	0	80 (922)	91	
20'/180°C	75– 85	174	100	11,6–11,8	0	>82 (945)	87	
25'/180°C	70– 85	178	100	11,7–12	0	>82 (945)	89	30
20'/170°C	60– 70	176	100	8,9–10,1	0	60 (691)	88	
25'/170°C	65– 85	178	100	10,1–10,9	0	80 (922)	91	35
30'/170°C	50– 70	173	100	11,1–11,7	0	>82 (945)	90	
30'/160°C	60– 80	174	100	3,1– 3,8	0	20 (230)	89	
35'/160°C	70– 90	171	100	5,6– 5,9	0	40 (461)	87	40

Beispiel 9

45

Pigmentierter Lack

Nach den beschriebenen Verfahren wurde der Pulverlack mit folgender Rezeptur hergestellt, appliziert und zwischen 160° und 200°C eingebrannt. 50

633,4 Gew.-T. Polyester gemäß Beispiel B 2
 146,6 Gew.-T. Uretdion-Isocyanat gemäß A 210
 600,0 Gew.-T. Weißpigment (TiO₂)
 75,0 Gew.-T. Verlaufmittel-Masterbatch
 45,0 Gew.-T. Katalysator-Masterbatch

55

Einbrennbedingungen	Mechanische Kenndaten							60
Zeit/Temp.	SD	HK	HB	ET	GS	Imp. rev.	GG 60°	
8'/200°C	60– 90	175	100	9,4–10,1	0	70 (806)	91	
10'/200°C	60– 80	171	100	9,8–11,5	0	>82 (945)	89	65

Fortsetzung

5	Einbrenn- bedingungen	Mechanische Kenndaten						
		Zeit/Temp.	SD	HK	HB	ET	GS	Imp. rev.
	15'/200°C	80— 90	173	100	10,8—11,6	0	>82 (945)	92
10	15'/180°C	55— 70	172	100	10,1—10,4	0	70 (806)	88
	20'/180°C	60— 90	174	100	11,0—11,3	0	>82 (945)	87
15	25'/180°C	70— 80	177	100	10,2—12	0	>82 (945)	91
	20'/170°C	60— 90	171	91	9,4—10,1	0	40 (461)	87
	25'/170°C	55— 85	177	100	9,7—11,1	0	60 (691)	91
20	30'/170°C	70— 85	172	91	10—12	0	80 (922)	89
	30'/160°C	80— 90	171	100	3,1— 4,4	0	20 (230)	88
25	35'/160°C	75—100	177	91	5,6— 7,1	0	40 (461)	91

Beispiel 10

30 Pigmentierter Lack

Nach den beschriebenen Verfahren wurde der Pulverlack mit folgender Rezeptur hergestellt, appliziert und zwischen 160° und 200°C eingearbeitet.

35 621,1 Gew.-T. Polyester gemäß Beispiel B 1
 158,9 Gew.-T. Uretdion-Isocyanat gemäß A 211
 600,0 Gew.-T. Weißpigment (TiO_2)
 75,0 Gew.-T. Verlaufmittel-Masterbatch
 40 45,0 Gew.-T. Katalysator-Masterbatch

45	Einbrenn- bedingungen	Mechanische Kenndaten						
		Zeit/Temp.	SD	HK	HB	ET	GS	Imp. rev.
	8'/200°C	70— 80	174	91	8,1— 8,9	0	40 (461)	87
50	10'/200°C	75—100	176	100	9,9—10,9	0	80 (922)	89
	15'/200°C	80—100	173	100	9,7—11,2	0	>82 (945)	87
55	15'/180°C	80— 90	171	91	8,4— 8,9	0	30 (346)	88
	20'/180°C	70—100	176	91	10,1—11	0	70 (806)	91
60	25'/180°C	65— 85	173	100	9,9—10,8	0	>82 (945)	86
	20'/170°C	70— 90	170	100	7,9— 9,1	0	40 (461)	89
	25'/170°C	60— 80	177	91	8,2— 9,5	0	60 (691)	89
65	30'/170°C	55— 85	174	100	8,8—10,0	0	70 (806)	87

Fortsetzung

Einbrenn- bedingungen	Mechanische Kenndaten							
	Zeit/Temp.	SD	HK	HB	ET	GS	Imp. rev.	GG 60°
30'/160°C	60— 80	172	91	2,1— 4,1	0	20 (230)	90	5
35'/160°C	70— 85	175	100	5,1— 6,0	0	30 (346)	87	10

Beispiel 11

Pigmentierter Lack

Nach den beschriebenen Verfahren wurde der Pulverlack mit folgender Rezeptur hergestellt, appliziert und zwischen 170° und 200°C eingearbeitet.

611,2 Gew.-T. Polyester gemäß Beispiel B 5
 168,8 Gew.-T. Uretdion-Isocyanat gemäß A 212
 600,0 Gew.-T. Weißpigment (TiO_2)
 75,0 Gew.-T. Verlaufsmittel-Masterbatch
 45,0 Gew.-T. Katalysator-Masterbatch

Einbrenn- bedingungen	Mechanische Kenndaten							
	Zeit/Temp.	SD	HK	HB	ET	GS	Imp. rev.	GG 60°
8'/200°C	60—80	172	91	8,8— 9,4	0	50 (576)	88	35
10'/200°C	55—75	171	100	9,5—10,9	0	70 (806)	89	
15'/200°C	70—90	177	100	9,9—11,2	0	>82 (945)	87	
15'/180°C	65—85	178	100	8,1— 8,9	0	30 (346)	89	40
20'/180°C	70—80	174	100	10,1—11	0	70 (806)	91	
25'/180°C	80—90	173	111	9,9—10,9	0	>82 (945)	88	45
20'/170°C	60—70	176	100	8,0— 9,0	0	30 (346)	91	
25'/170°C	50—70	172	91	8,8—10,2	0	60 (691)	88	
30'/170°C	60—85	175	111	9,6—10,4	0	80 (922)	90	50

Beispiel 12

Pigmentierter Lack

Nach den beschriebenen Verfahren wurde der Pulverlack mit folgender Rezeptur hergestellt, appliziert und zwischen 170° und 200°C eingearbeitet.

644,9 Gew.-T. Polyester gemäß Beispiel B 2
 135,1 Gew.-T. Uretdion-Isocyanat gemäß A 213
 600,0 Gew.-T. Weißpigment (TiO_2)
 75,0 Gew.-T. Verlaufsmittel-Masterbatch
 45,0 Gew.-T. Katalysator-Masterbatch

Einbrenn- bedingungen		Mechanische Kenndaten						
5	Zeit/Temp.	SD	HK	HB	ET	GS	Imp. rev.	GG 60°
	8'/200°C	70-90	174	91	9,1- 9,8	0	70 (806)	91
10	10'/200°C	75-85	170	100	10,4-10,7	0	80 (922)	93
	15'/200°C	60-80	176	91	10,2-11,5	0	>82 (945)	89
	15'/180°C	55-75	177	100	8,9- 9,8	0	60 (691)	90
15	20'/180°C	60-80	172	111	10,1-11,0	0	>82 (945)	89
	25'/180°C	70-90	175	100	9,9-10,9	0	>82 (945)	92
20	20'/170°C	80-95	171	91	8,7- 9,1	0	50 (576)	91
	25'/170°C	70-90	178	100	9,4-10,8	0	70 (806)	88
	30'/170°C	60-80	174	100	10,2-11,0	0	>82 (945)	90
25								

Beispiel 13

Pigmentierter Lack

30 Nach den beschriebenen Verfahren wurde der Pulverlack mit folgender Rezeptur hergestellt, appliziert und zwischen 160° und 200°C eingearbeitet.

602,2 Gew.-T. Polyester gemäß Beispiel B 5
 177,8 Gew.-T. Uretdion-Isocyanat gemäß A 215
 35 600,0 Gew.-T. Weißpigment (TiO_2)
 75,0 Gew.-T. Verlaufsmittel-Masterbatch
 45,0 Gew.-T. Katalysator-Masterbatch

Einbrenn- bedingungen		Mechanische Kenndaten						
	Zeit/Temp.	SD	HK	HB	ET	GS	Imp. rev.	GG 60°
40	8'/200°C	60- 70	170	91	8,7- 9,1	0	60 (691)	91
	10'/200°C	50- 80	174	100	9,5-10,1	0	80 (922)	88
	15'/200°C	70- 90	177	111	10,1-11,0	0	>82 (945)	90
50	15'/180°C	65- 70	176	100	8,6- 9,1	0	50 (576)	89
	20'/180°C	80	175	111	9,4-10,1	0	>82 (945)	93
55	25'/180°C	85- 90	171	111	10,1-11,2	0	80 (922)	91
	20'/170°C	70	173	100	8,1- 9,5	0	60 (691)	90
60	25'/170°C	60- 70	178	91	10-11,1	0	>82 (945)	89
	30'/170°C	80	174	111	9,7-10,5	0	>82 (945)	93
	30'/160°C	95-105	176	91	3,2- 4,5	0	30 (346)	87
65	35'/160°C	70- 90	179	100	6,1- 7,5	0	50 (576)	91

Beispiel 14

Pigmentierter Lack

Nach den beschriebenen Verfahren wurde der Pulverlack mit folgender Rezeptur hergestellt, appliziert und zwischen 160° und 200°C eingebrannt. 5

624,2 Gew.-T. Polyester gemäß Beispiel B 3
 155,8 Gew.-T. Uretdion-Isocyanat gemäß A 215
 600,0 Gew.-T. Weißpigment (TiO_2) 10
 75,0 Gew.-T. Verlaufmittel-Masterbatch
 45,0 Gew.-T. Katalysator-Masterbatch

Einbrenn- bedingungen	Mechanische Kenndaten							15
	Zeit/Temp.	SD	HK	HB	ET	GS	Imp. rev.	
8'/200°C	60– 80	175	91	8,9– 9,4	0	60 (691)	88	20
10'/200°C	80	171	111	9,7–10,1	0	80 (922)	91	
15'/200°C	70– 90	179	100	10,0–11,5	0	>82 (945)	93	25
15'/180°C	80–100	176	111	8,4– 8,9	0	50 (576)	92	
20'/180°C	65– 85	179	100	10,1–10,7	0	>82 (945)	93	
25'/180°C	60– 70	178	111	9,6–10,1	0	80 (922)	88	30
20'/170°C	55– 90	180	91	8,0– 8,8	0	60 (691)	90	
25'/170°C	70	175	100	9,7–10,4	0	70 (806)	87	35
30'/170°C	85–105	172	100	10,1–12	0	>82 (945)	92	
30'/160°C	90–110	174	100	3,1– 3,8	0	20 (230)	92	
35'/160°C	70– 80	177	111	4,5– 6,5	0	50 (576)	93	40

Beispiel 15

Pigmentierter Lack

Nach den beschriebenen Verfahren wurde der Pulverlack mit folgender Rezeptur hergestellt, appliziert und zwischen 160° und 200°C eingebrannt. 45

638,2 Gew.-T. Polyester gemäß Beispiel B 1
 141,8 Gew.-T. Uretdion-Isocyanat gemäß A 22
 600,0 Gew.-T. Weißpigment (TiO_2)
 75,0 Gew.-T. Verlaufmittel-Masterbatch
 45,0 Gew.-T. Katalysator-Masterbatch 55

Einbrenn- bedingungen	Mechanische Kenndaten							60
	Zeit/Temp.	SD	HK	HB	ET	GS	Imp. rev.	
8'/200°C	80	178	91	8,7– 9,2	0	70 (806)	85	
10'/200°C	70	172	100	10,2–10,4	0	80 (922)	86	65

Fortsetzung

5	Einbrenn- bedingungen	Mechanische Kenndaten						
		Zeit/Temp.	SD	HK	HB	ET	GS	Imp. rev.
	15'/200°C	60-80	177	100	11,1-11,7	0	>82 (945)	83
10	15'/180°C	55-85	176	100	8,2- 9,4	0	60 (691)	86
	20'/180°C	70-90	171	111	9,4-10,1	0	>82 (945)	84
15	25'/180°C	80	173	100	10,2-11,0	0	>82 (945)	87
	20'/170°C	60-80	179	111	8,0- 8,8	0	40 (461)	84
20	25'/170°C	70-90	180	100	10,1-10,5	0	70 (806)	86
	30'/170°C	70-80	177	111	9,7-10,9	0	>82 (945)	87
25	30'/160°C	80-85	174	91	2,1- 4,5	0	20 (230)	86
	35'/160°C	70-80	176	100	4,7- 5,6	0	30 (346)	85

Beispiel 16

30

Pigmentierter Lack

Nach den beschriebenen Verfahren wurde der Pulverlack mit folgender Rezeptur hergestellt, appliziert und zwischen 160° und 200°C eingearbeitet.

35

643,6 Gew.-T. Polyester gemäß Beispiel B 3
 136,4 Gew.-T. Uretdion-Isocyanat gemäß A 26
 600,0 Gew.-T. Weißpigment (TiO_2)
 75,0 Gew.-T. Verlaufmittel-Masterbatch
 45,0 Gew.-T. Katalysator-Masterbatch

40

45	Einbrenn- bedingungen	Mechanische Kenndaten						
		Zeit/Temp.	SD	HK	HB	ET	GS	Imp. rev.
	8'/200°C	60-80	174	91	8,4- 8,8	0	50 (576)	86
50	10'/200°C	70-90	176	100	10,1-10,5	0	70 (806)	88
	15'/200°C	80	170	91	9,7-11,5	0	>82 (945)	87
55	15'/180°C	70	177	100	8,7- 8,9	0	60 (691)	88
	20'/180°C	80	175	100	9,5-10,1	0	80 (922)	91
60	25'/180°C	55-85	179	100	10,6-11,0	0	>82 (945)	90
	20'/170°C	70	171	91	8,0- 8,3	0	50 (576)	87
65	25'/170°C	60-80	177	100	9,7-10,1	0	>82 (945)	89
	30'/170°C	70-95	175	111	9,4-11,0	0	80 (922)	88

Fortsetzung

Einbrenn- bedingungen	Mechanische Kenndaten							5
	Zeit/Temp.	SD	HK	HB	ET	GS	Imp. rev.	
30'/160°C	80	174	91	2,1— 3,6	0	20 (230)	90	10
35'/160°C	70	178	91	4,7— 5,1	0	30 (346)	89	

Die spritzfähigen, blockierungsmittelfreien Polyurethan-Pulver wiesen nach 7tägiger Lagerung bei 40°C eine sehr gute bis ausgezeichnete Rieselfähigkeit auf; nach 28tägiger Lagerung noch gute Rieselfähigkeit.

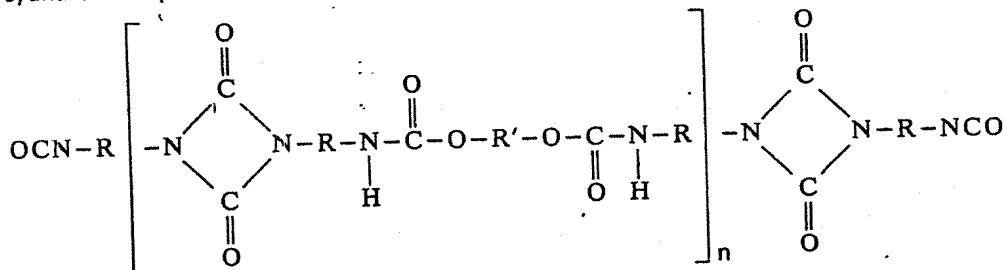
Die Lackfilme waren homogen und nadelstich- und blasenfrei. Die Oberfläche ist gut bis sehr gut verlaufen. Je nach Funktionalität des Polyesters und freien NCO-Gehalt des Uretdion-Adduktes ist schwacher bis leichter Orangenschaleneffekt zu beobachten.

Die einjährige Freibewitterung im Industrielklima führt zu keiner Veränderung der Flexibilität, Härte und Haftung. Die Prüfung im XENOTEST® 450 LF nach bis zu 3000 Stunden gemäß DIN 53 231 führte zu ausgezeichneten Ergebnissen. Glanz, Härte, Flexibilität erfuhren keine Veränderung.

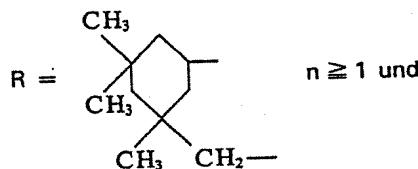
Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von blockierungsmittelfreien Polyurethan-Pulverlacken mit hoher Lagerstabilität, die oberhalb 120°C härtbar sind, auf Basis von linearen, Uretdiongruppen aufweisenden Polyisocyanat-Additionsprodukten mit endständig unblockierten NCO-Gruppen und Polyolen, dadurch gekennzeichnet, daß

a. lineare Uretdiongruppen aufweisende, endständig unblockierte Isophorondiisocyanat-Diol-Polyadditions-Produkte, deren Uretdiongruppen in der Hitze zu >98% in die entsprechenden Isocyanate rückspaltbar sind, der folgenden Formel



worin



$n \geq 1$ und

R' = zweiwertiger, aliphatischer, cycloaliphatischer, araliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest des Diols bedeuten,

mit einem NCO/OH-Verhältnis von 1 : 0,5 bis 1 : 0,9, insbesondere 1 : 0,6 bis 1 : 0,8, einem Uretdion/Diol-Molverhältnis 2 : 1 bis 6 : 5, vorzugsweise 3 : 2 bis 5 : 4, einem Gehalt an freiem Isocyanat bis 8 Gew.-% und vorzugsweise < 5 Gew.-%, Molekulargewichten zwischen 500 und 4000, vorzugsweise zwischen 1450 und 2800 und Schmelzpunkten $\geq 70^\circ\text{C}$ bis $\leq 130^\circ\text{C}$, vorzugsweise 85°C bis 120°C,

mit

5 b. Polyhydroxyverbindungen mit einer OH-Funktionalität von $\geq 2,2$ bis $\leq 3,5$, vorzugsweise $2,5$ bis $3,4$, einem mittleren Molekulargewicht von 2000 – 4500 , vorzugsweise 2300 – 3900 , einer OH-Zahl von 30 bis 100 mg KOH/g, vorzugsweise 40 – 80 mg KOH/g, einer Viskosität von $<80\ 000$ mPa · s, vorzugsweise $<30\ 000$ mPa · s bei 160°C und Schmelzpunkten zwischen $\geq 65^\circ\text{C}$ und $\leq 120^\circ\text{C}$, vorzugsweise 75°C – 100°C ,

und mit

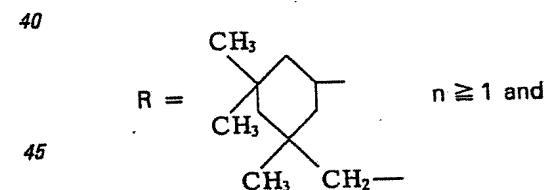
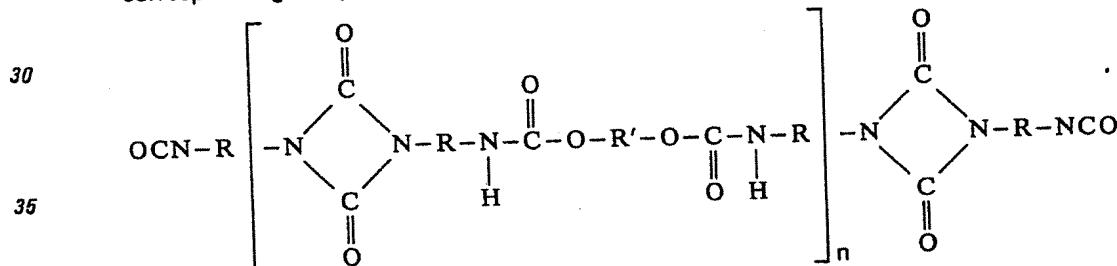
10 10 c. in der Polyurethanchemie üblichen Additiven umgesetzt werden, wobei das Mengenverhältnis von a. und b. so gewählt wird, daß das NCO/OH-Verhältnis zwischen $0,8 : 1$ bis $1,2 : 1$ liegt.

15 2. Blockierungsmittelfreie, oberhalb 120°C härtbare Polyurethan-Pulverlacke, hergestellt nach dem Verfahren gemäß Anspruch 1.

Claims

20 1. Process for the preparation of polyurethane powder coatings, which are free of blocking agents and have a high storage stability and which are curable above 120°C and are based on linear polyisocyanate addition products having uretdione groups and terminally unblocked NCO groups and on polyols, characterised in that

25 a. isophorone diisocyanate/diol polyaddition products which have linear uretdione groups and are terminally unblocked and the uretdione groups of which can redissociate when hot into the corresponding isocyanates to an extent of $>98\%$ of the following formula



50 $R' =$ a divalent, aliphatic, cycloaliphatic, araliphatic or aromatic hydrocarbon radical of the diol,

55 with an NCO/OH ratio of $1 : 0,5$ to $1 : 0,9$, in particular $1 : 0,6$ to $1 : 0,8$, a uretdione/diol molar ratio of $2 : 1$ to $6 : 5$, preferably $3 : 2$ to $5 : 4$, a free isocyanate content of up to 8% by weight and preferably $<5\%$ by weight, molecular weights between 500 and 4000 , preferably between 1450 and 2800 , and melting points of $\geq 70^\circ\text{C}$ to $\leq 130^\circ\text{C}$, preferably 85°C to 120°C , are reacted with

55 b. polyhydroxy compounds having an OH functionality from $\geq 2,2$ to $\leq 3,5$, preferably $2,5$ to $3,4$, a mean molecular weight of 2000 – 4500 , preferably 2300 – 3900 , an OH number from 30 to 100 mg KOH/g, preferably 40 – 80 mg of KOH/g, a viscosity of $<80,000$ mPa · s, preferably $<30,000$ mPa · s, at 160°C and melting points between $\geq 65^\circ\text{C}$ and $\leq 120^\circ\text{C}$, preferably 75°C – 100°C , and with

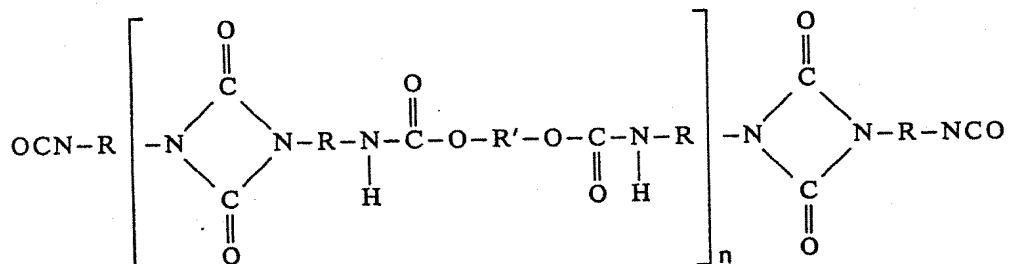
60 c. additives conventional in polyurethane chemistry, the quantitative ratio of a. and b. being selected such that the NCO/OH ratio is between $0,8 : 1$ and $1,2 : 1$.

65 2. Polyurethane powder coatings, free of blocking agents and curable above 120°C , prepared by the process according to Claim 1.

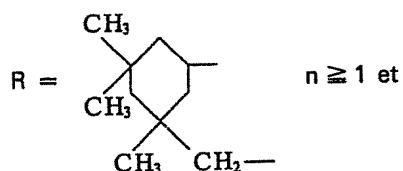
Revendications

1. Procédé pour la fabrication de vernis en poudre constitués de polyuréthane ayant une grande stabilité au magasinage, exempts d'agents de blocage, qui sont durcissables au-dessus de 120°C, à base de produits d'addition de polyisocyanates comportant des groupes uretdione linéaires avec des groupes NCO sans blocage terminal et des polyols, procédé caractérisé en ce que l'on fait réagir:

a) des produits de poly-addition de diisocyanate d'isophorondiols, exempts de blocage terminal, comportant des groupes uretdione linéaires, dont les groupes uretdione peuvent être rescindés à la chaleur, à raison de plus de 98% en isocyanates correspondants, répondant à la formule suivante:



ou



où R' représente un reste hydrocarbure, bivalent, aliphatique, cycloaliphatique, araliphatique ou aromatique du diol, avec un rapport NCO/OH de 1 : 0,5 à 1 : 0,9, notamment de 1 : 0,6 à 1 : 0,8, un rapport molaire uretdione/diol de 2 : 1 à 6 : 5, de préférence 3 : 2 à 5 : 4, une teneur en isocyanate libre pouvant aller jusqu'à 8% en poids et de préférence inférieure à 5% en poids, des poids moléculaires entre 500 et 4000, de préférence entre 1450 et 2800, et des points de fusion au moins égaux à 70°C et au plus égaux à 130°C, de préférence de 85 à 120°C,

b) des composés polyhydroxylés ayant une fonctionnalité OH de 2,2 au moins à au plus 3,5, de préférence de 2,5 à 3,4, d'un poids moléculaire de 2000 à 4500, de préférence 2300 à 3900, un indice d'OH de 30 à 100 mg KOH/g, de préférence 40 à 80 mg KOH/g, une viscosité inférieure à 80 000 mPa · s, de préférence inférieure à 30 000 mPa · s à 160°C, et des points de fusion pouvant aller d'au moins 65°C à au plus 120°C, de préférence 75°C à 100°C, et avec

c) les additifs courants dans la chimie du polyuréthane, le rapport en quantités entre a et b étant choisi tel que le rapport NCO/OH se situe entre 0,8 : 1 et 1,2 : 1.

2. Vernis en poudre constitués de polyuréthane durcissables au-dessus de 120°C, exempts d'agents de blocage fabriqués suivant le procédé de la revendication 1.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65